

引用例 / の写し

공개특허 10-2006-0118403

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.
C08G 61/00
C08G 63/12(11) 공개번호 10-2006-0118403
(43) 공개일자 2006년11월23일

H01L 51/30

(21) 출원번호 10-2006-7002902
(22) 출원일자 2006년02월10일(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/009019 (87) 국제공개번호 WO 2005/014689
국제출원일자 2004년08월12일 국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장 103 37 346.2 2003년08월12일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 파트너 게엠베하
독일 64293 담스타트 프랑크푸르터 스트라세 250(72) 발명자 빈카 하인리히
독일 65817 엡슈타인-니데르요스비흐 엡슈타이너 슈트리체 5브로이닝 에스터
독일 65817 엡슈타인-니데르요스비흐 엡슈타이너 슈트리체 5뉘징 아르네
독일 65929 프랑크푸르트 리데르비히슈트리체 5말구 오렐리
독일 60489 프랑크푸르트 케밀하이머 피크베크 18하제 코리나
독일 60529 프랑크푸르트 해기르슈트리체 12슈파이처 후베르트
독일 68519 비른하임 브루노-타우트-슈트리체 20뮈르크 절개
독일 56410 몬타비우르 크로쿠슈트리체 25

(74) 대리인 특허법인 코리아니

심사종구 : 없음

(54) 디하드로페난트렌 단위를 함유하는 공액된 중합체 및 그의 사용

요약

본 발명은 화학식 (1)에 따른 신규 구조 단위를 함유하는 공액된 중합체에 관한 것이다. 본 발명의 물질은 중합체성 유기 발광 다이오드에서 사용되는 경우, 증가된 효율 및 더 긴 작동 수명을 특징으로 한

다.

용서서

배경기술

중합체(유기) 발광 다이오드 (PLED) 를 기재로 한 디스플레이 및 광 원소 (lighting element) 의 상용화에 대한 광범위한 연구를 약 12 년 동안 수행하였다. 이러한 발전은 EP 423 283 (WO 90/13148) 에 게시된 기초적인 원리를 의해 유발되었다. 최근, 비록 간단하긴 하나, 첫번째의 생성물 (PHILIPS N.V. 사의 민도기에서 소형 디스플레이) 또한 시판되고 있다. 그러나, 이러한 디스플레이가 현재 시장을 지배하고 있는 액정 디스플레이 (LCD) 와 진정으로 경쟁적이거나 또는 그보다 우수하기 위해서는 아직까지 현저한 향상을 필요로 한다. 특히, 시장의 요구 (기장 중요하고 명명하기 위한 채도, 효율성, 작동 수명) 를 충족시키는 모든 방출 색상 (적색, 녹색, 청색) 을 위한 중합체를 제공하는 것이 필요하다.

전-색상 디스플레이용 중합체로서 다양한 부류의 물질을 제안하거나 또는 개발하였다. 따라서, 예를 들어 EP 042208, WO 95/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 및 WO 00/46321 에서 게시된 바와 같은 물리물리 주온전 유도체가 가능성 있다. 더욱이, EP 0707020, EP 0894107 및 WO 03/020790 에 게시된 바와 같은 일렉트로스피어볼루온 유도체 또한 가능하다. WO 02/077060 에 게시된 바와 같이, 삼기 언급한 구조 원소 2 개의 조합을 포함하는 중합체 또한 제안되었다. 일반적으로, 구조 원소로서 폴리-파라-페닐렌 (PPR) 을 함유하는 중합체가 삼기 사용에 가능하다. 삼기 언급한 부류 외에, 초기의 가능한 중합체는 예를 들어, “사다리 PPP” (ladder PPP) (LPPP) (예를 들어, WO 92/18552 에 기술된 바와 같은), 폴리 태트라히드로파렌 (예를 들어, EP 699699 에 기술된 바와 같은) 및 또한 안사 구조 (anisa structure) 를 포함하는 PPP (예를 들어, EP 690068 에 기술된 바와 같은) 이다.

상기 언급된 특허 출원의 일부에 이미 발견된 바와 같이, 모든 3 가지 방출 색상을 생성하기 위해서는, 특별한 중합체를 적절한 중합체 내로 고정하여 출현하는 것이 필요하다 (예를 들어, WO 00/46321, WO 03/020790 및 WO 02/077060 참조). 정밀-방출 기재 중합체 (백분) 에서 출발한 다음, 일반적으로 2 가지 다른 일차적인 색상인 적색 및 녹색을 생성하는 것이 가능하다.

PLED 의 일반적인 구조는 삼기 언급한 특허 출원 또는 특허에 기술되어 있고, 또한 하기의 더 상세히 설명되어 있다. 현재, PLED 를 기재로 한 단일-색상 및 또한 다색상 또는 전-색상 디스플레이 둘 다의 상용화가 고려되고 있다. 단일-색상 디스플레이가 단단한 코팅 기술 (예를 들어, 닥터 블레이드 코팅 (doctor blade coating), 스퍼 코팅 (spin coating) 등) 의해 생성될 수 있는 반면, 프린팅 방법의 사용 (예를 들어, 일크립트 프린팅, 오프셋 프린팅 (offset printing), 그라비아 프린팅 (gravure printing), 스트립 프린팅) 은 다색상 또는 전-색상 디스플레이 원소를 위해 매우 가능하게하는 필요할 것이다. 모든 이러한 방법은 수용성 중합체를 필요로 한다.

상기 언급된 특허 출원에서 기술된 중합체의 일부는 언급된 출원을 위한 우수한 성질을 갖고 있다. 첫 번째의 그리고 중요한 중요 성질은 하기이다 :

?PLED 에서 사용되는 경우, 높은 발광 및 에너지 효율.

?PLED 에서 사용되는 경우 긴 작동 수명.

?낮은 작동 전압.

?PLED 에서 사용되는 동안, 및 또한 적절한 장치에 도입되기 전 둘 다의 경우, 우수한 저장 안정성.

?되도록 적절한 코팅 방법을 가능하게 하는 유기 용매 내에서의 우수한 용해성.

?질량-생성된 생성물 내에서의 경제적인 사용을 가능하게 하는 현저한 유용성.

?전-색상 디스플레이를 가능하게 하는 다양한 색상의 현실성 (Achievability).

현재 놀랄정도, 치환된 디하이드로페난트렌 단위를 포함하는 신규 부류의 중합체는 삼기 언급한 선형 기술보다 나은 매우 우수한 성질을 나타낸다는 것을 발견하였다. 따라서, 이러한 중합체 및 PLED 에서의 그의 사용은 본 발명의 주제이다.

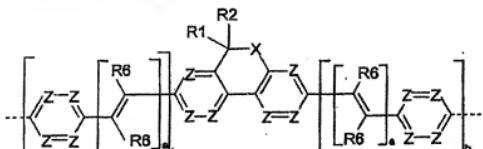
발명의 실체한 솔루

비치환된 폴리(디하이드로페난트렌) 은 JP 04268322 및 T. Yamamoto 등 (*Macromolecules* 1992, 25, 1214 ~ 1223) 에 의해 기술되어 있다. 그러나, 9,10 위치에서 및 또한 방향족 삼에서의 치환체의 경우로 인해, 비치환된 중합체는 불용성이고 따라서 용액으로부터 기공을 수 없기 때문에, 이러한 중합체는 본 발명에 따른 중합체에 대한 대안을 나타내지는 않는다. 미친자리로, F. Uckert (논제, University of Mainz 1998) 는 용해성을 위해 9,9,10-트리에틸-9,10-디하이드로페난트렌) 의 합성을 기술하고 있다. 그러나, 이러한 베일링 복록으로부터의 중합체의 합성은 낮은 용해성을 위해 디에틸 PLED 에서의 올리고어 대스트를 가능하게 하기 때문이다. 동일한 연구가 풀리 [9,9,10-디메칠-9,10-비스(파발로일옥시)-9,10-디하이드로페난트렌] 의 합성을 기술하고 있다. 이것이 비교적 용해성이이고, 원칙적으로 철색 전계발광 (electroluminescence) 을 나타내더라도, 이 물질을 포함하는 PLED 에서의 에너지 소비는 높은 작동 전압

때문에 매우 높고, 수명은 매우 짧아서, 이 치환체 조합은 매우 효율적이고 간-수명의 중합체의 합성에는 적합하지 않다.

EP 1074600 은, 하나의 아릴렌 단위가 9,10-디알킬-9,10-디히드로페닐트랜이고 다른 하나가 치환된 페닐렌인 폴리(아릴렌-비닐렌) 화합물을 교제하는 것을 기술한다. 이러한 중합체의 성질, 특히 전계발광이 기술되어 있지 않아서, 이러한 예는 삼기 중합체의 일의 특정 어려움을 시지하지는 않는다.

본 발명은 하기 화학식 (I) 의 단위의 1 몰% 이상, 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상을 포함하는 중합체를 제공한다 :



화학식 (I)

(식 중, 사용은 기호 및 표시는 하기 의미를 가짐 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 또는 N(R3)이며 :

Z 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R5) 또는 N 이며 :

R1, R2, R3, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H, 불소, 염소, 브롬, 요오드, CN, N(R6), Si(R6)₂, 또는 R(R6)₂, 탄소수 1 대지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 NR6, O, S, CO-O, CONR6, Si(R6)₂, 의해 대체될 수 있음) 의 적색, 분지형 또는 흰색 알킬 또는 알콕시쇄이며,

하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 대지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있으며, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 에 의해 치환될 수 있음) 의 아릴옥시기, 헤테로아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으며, 라디칼 R1 대지 R4 중 두 이상은 또한 결합하여 고리 시스템을 형성할 수 있고 ; 단, 하나의 탄소 원자 상의 2 개의 치환체 (즉, R1 및 R2 또는 R3 및 R4)는 동시에 치환시 또는 아릴옥시 측쇄이지 않으며, 모든 치환체 R1 대지 R4 는 동시에 H 이지 않거나 또는 동시에 메탈기이지 않고 ;

R5 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, F, ON, N(R6)₂ 또는 R(R6)₂, 탄소수 1 대지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 O, S, CO-O, CO-CO-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음) 의 적색, 분지형 또는 흰색 알킬 또는 알콕시쇄이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 대지 40 (여기서, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환될 수 있음) 의 아릴옥시기, 헤테로아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으며 ; 다수의 라디칼 R5 는 R1 대지 R4 와 함께 또는 고리 시스템을 형성할 수 있고 :

R6 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, 탄소수 1 대지 22 (여기서, 하나 이상의 비인접 탄소 원자는 또한 O, S, CO-O, CO-CO-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음) 의 적색, 분지형 또는 흰색 알킬 또는 알콕시이며. 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 대지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N 에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R6 에 의해 치환될 수 있음) 의 아릴기, 불소에 의해 대체될 수 있고 :

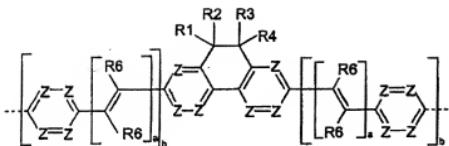
a 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0 또는 1 이고 :

b 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0, 1 또는 2 이고 :

단, 하나의 아릴렌 단위가 9,10-디알킬-9,10-디히드로페닐트랜인 폴리(아릴렌-비닐렌) 화합물을 본 발명으로부터 배제되며 ; 모든 초기의 화학식에서와 같이 화학식 (I) 에서 파선으로 나타난 결합은 중합체에서의 연결을 지시하며, 여기서 메틸기(이어서는 안될 것이다).

비록 이것이 명세서에 의해 지시되지 않더라도, 이러한 경에서 화학식 (I) 의 구조 단위가 또한 비대칭적으로 치환될 수 있으며, 즉 상이한 치환체 R1 대지 R5 가 하나의 단위 상에 존재할 수 있거나 또는 R5 가 또한 비아릴(biaryl)의 2 면 상에서 상이한 위치에 위치할 수 있음이 한번 더 명백히 언급될 것이다. 미친가지로, 라디칼 R1 대지 R5 는 또한 함께 고리 시스템을 형성할 수 있음이 한번 더 명백히 언급될 것이다.

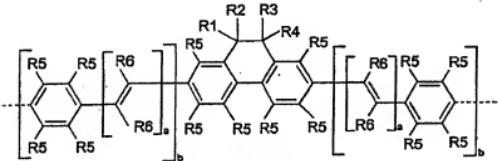
본 발명의 바람직한 구현예에서, 화학식 (Ia) 에서 나타난 바와 같이 X = C(R3)(R4) 이다 :



화학식 (Ia)

여기서, 사용된 추가의 기호는 화학식 (I)에서의 상기 기술된 바와 동일한 의미를 가진다.

본 발명의 특허 바람직한 구현예에서, 화학식 (Ib)에서 나타난 바와 같이 X = C(R3)(R4)이고 Z = C(R5)이다 :



화학식 (Ib)

여기서, 사용된 추가의 기호는 화학식 (I)에서의 상기 기술된 바와 동일한 의미를 가진다.

중합체는 공액, 부분 공액 또는 비공액을 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에서, 중합체는 공액 또는 부분 공액되며 : 본 발명의 특허 바람직한 구현예에서 중합체는 공액된다.

본 발명의 목적을 위해, 공액된 중합체는 주체 내에, 상용하는 헤테로원자에 의해 또한 대체될 수 있는 sp^2 -혼성화된 (hybridized) 탄소 원자를 주로 포함하는 중합체이다. 가장 간단한 경우에, 이는 주체에 있는 이중 및 단일 결합의 존재의 경계를 의미한다. “주로”는 공액에 방해를 초래하는 자연 발생 결합이 들어 “공액된 중합체”를 이루로 하지 않는다는 것을 의미한다. 더욱이, 중합체는 마천기지도 애를 들어 아릴아민 단위 및/또는 특별한 혜택로서이온 (즉, N, O 또는 S 원자를 통한 공액) 및/또는 유기 금속 학체 (즉, 금속 원자를 통한 공액)가 주체에 존재한다면, 본 특허 출명에서 공액된 것이라고 말한다.

본 발명의 목적을 위해, 부분 공액된 중합체는 주체에서 비공액된 부분에 의해 방해받는 상대적으로 긴 광역 부분을 갖는 것이거나 또는 주체에서 비공액된 중합체의 측면에서 상대적으로 긴 광역 부분을 갖는 중합체이다. 반면, 간단한 (티오)에테르 가교, 일킬렌체, 에스테르, 아미드 또는 이미드 연결과 같은 단위는 비공액된 분포로서 명백히 정의된다.

본 발명의 중합체는 화학식 (I) 단위뿐만 아니라 추가의 구조 원소 (structure element)를 추가로 포함할 수 있다. 특히, 상기는 상기 언급된 특허 출원에서 개시되었던 것들이다. 이 점에서 참조가 또한 상기 언급된 특허 출원 № 02/07769에서 상대적으로 이해하기에 영거될 수 있으며 : 이는 본 발명에 참조로써 삽입된다. 이러한 추가의 구조 단위는 예를 들어 하기 기술된 부류로부터 나올 수 있다 :

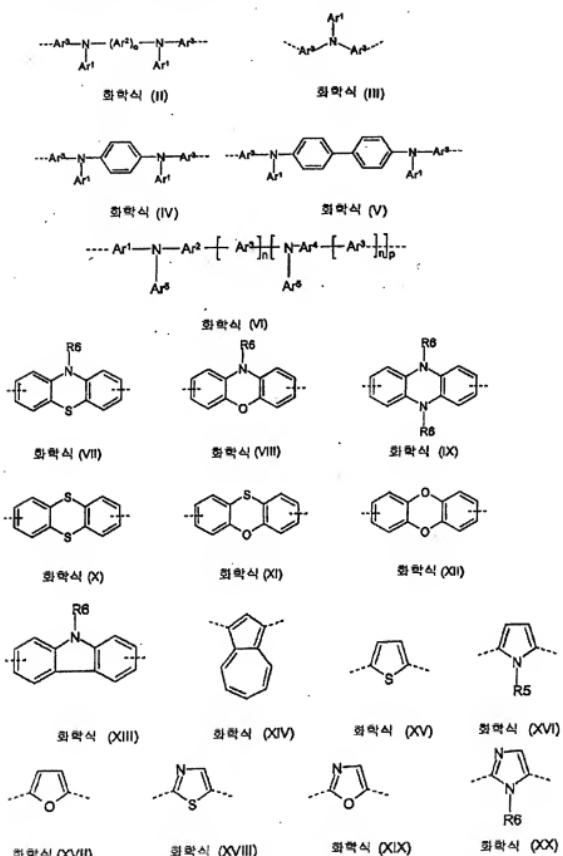
- 1 군 : 중합체의 경공 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 항상시키는 단위 :
- 2 군 : 중합체의 전자 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 항상시키는 단위 :
- 3 군 : 1 군 및 2 군의 개별의 단위의 조합을 포함하는 단위 :
- 4 군 : 형광보다는 인광 (phosphorescence) 이 수득될 수 있게 방출 특성을 변경시키는 단위 :
- 5 군 : 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 듣는 단위 :
- 6 군 : 생성 중합체의 형태 또는 방출 색상에 영향을 미치는 단위 :
- 7 군 : 전형적으로 백분으로서 사용되는 단위.

본 발명에 따른 바람직한 중합체는 하나 이상의 구조 원소가 전히 수송 성질을 갖는, 즉, 1 군 및/또는 2 군의 단위를 포함하는 것들이다. 본 특허 출명의 목적을 위해, 그러한 구조 원소는 하기 특징을 갖는다 : 만약 이러한 구조 원소가 사용되어 단독 중합체 또는 단독 몰리고어를 생성한다면, 이것들은 화학식 (I)의 구조 원소로만 이루어진 중합체의 경우보다 하나 이상의 전하 달체, 즉 전자 또는 경공에 대한 현저히 더 높은 전하 당체 이동성을 갖게 될 것이다. 전하 당체 이동성 ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 으로 측정됨)은 바람직하게는 10 이상, 특히 바람직하게는 50 이상 더 높다.

정공 수송 성질을 갖는 1 군의 구조 원소는 예를 들어, 트리아릴아민 유도체, 벤지딘 유도체, 테트라아릴-파라-페닐렌디아민 유도체, 폐노티아진 유도체, 폐녹사진 유도체, 디히드로페니진 유도체, 티안트レン 유

도체, 디엔조- ρ -디옥신 유도체, 페녹시타인 유도체, 카르비嗓 유도체, 이줄렌 유도체, 티오펜 유도체, 퍼플유 유도체, 무한 유도체 및 높은 HOMO (HOMO = 최고 점유 분자 궤도 함수) 를 갖는 후기의 O-, S- 또는 N- 항유 헤테로사이클이며 : 이러한 아릴이민 및 헤테로사이클은 중합체에서 바람직하게는 5.8 eV 미만 (전공 수준에 비해) . 특히 바람직하게는 5.5 eV 미만의 HOMO 를 조래한다.

I 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (II) 내지 (XX) 의 단위이다 :



(식 중, 치환체 R1 내지 R6 는 상기 정의된 바이고, 다양한 화학식은 치환체 R1 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, 기호 및 표시는 하기 의미를 가짐 :

n 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0, 1 또는 2 이며 :

p 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0, 1 또는 2 이며, 바람직하게는 0 또는 1 이며 :

0 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 1, 2 또는 3이며, 바람직하게는 1 또는 2이며 :

Ar^1, Ar^3 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소 수 2 내지 40 의, 치환 또는 비치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며, 가능한 치환체 $\text{R}1$ 은 정제적으로 임의의 자유 위치에 위치할 수 있으며 :

Ar^2, Ar^4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 Ar^1, Ar^3 에 대해 정의된 바와 같거나 또는 치환 또는 비치환된 스틸베닐렌 또는 퀼라닐렌 단위이며 :

Ar^5 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 Ar^1 에 대해 정의된 바와 같은 시스템, 또는 방향족 원자 (탄소 원자 또는 헤테로원자) 9 내지 40 개를 갖고 치환 또는 비치환될 수 있고, 둘 이상의 융합 고리를 포함하는 방향족 또는 헤테로방향족 고리 시스템이며 : 가능한 치환체 $\text{R}1$ 은 정제적으로 임의의 자유 위치에 위치할 수 있음.

전자 수송 성질을 가진 2 군의 구조 원소는 예를 들어, 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피라진 유도체, 인트라센 유도체, 트리아닐보란, 옥시디아졸 유도체, 쿠놀린 유도체, 쿠녹살린 유도체, 페니진 유도체, 아릴보란 및 낮은 LUMO (LUMO = 최저 배경온 분자 궤도 에너지) 를 가진 초기의 O-, S- 또는 N-합유 헤테로사이클이며 : 이러한 헤테로사이클은 중합체에서 바람직하게는 2.7 eV 초과 (진공 랠프에 비해), 특히 바람직하게는 3.0 eV 초과의 LUMO 를 조제한다.

2 군의 바람직한 단위는 화학식 (XXI) 내지 (XXXII) 의 단위이다 :



화학식 (XXI)



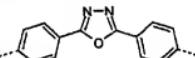
화학식 (XXII)



화학식 (XXIII)



화학식 (XXIV)



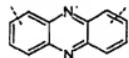
화학식 (XXV)



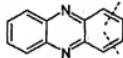
화학식 (XXVI)



화학식 (XXVII)



화학식 (XXVIII)



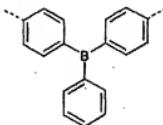
화학식 (XXIX)



화학식 (XXX)



화학식 (XXXI)

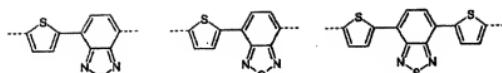


화학식 (XXXII)

(식 중, 다양한 화학식은 치환체 $\text{R}1$ 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있음).

정공 이동성을 증가시키는 단위 및 전자 이동성을 증가시키는 단위가 서로 직접 결합되어 있는 3 군의 단위가, 본 발명의 중합체에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 단위는 특히, 화학식 (XXXIII) 내지 (XXXVII) 의 단위 또는 더욱 일반적으로 화학식 (XXXVIII) 의 단위이며, 이는 화학식 (I) 내지 (X) 의 하나 이상의 구조 및 화학식 (XXI) 내지 (XXXII) 의 하나 이상의 구조 둘 다를 포함하며.

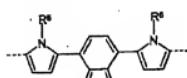
다양한 화학식은 치환체 $\text{R}1$ 에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, 기호 $\text{R}1, \text{R}2, \text{R}3, \text{R}4, \text{R}5, \text{Ar}^1$ 및 표시 n, p 및 o 는 상기 정의된 바와 같고, Y 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 O, S, Se, N, F, Si 또는 Ge 일 수 있다. 그러나, 당업자가 상기 언급된 구조 (II) 내지 (X) 또는 (XXI) 내지 (XXXII) 의 초기의 적합한 조합을 합성하고, 이를 본 발명의 중합체 내로 혼입하는 것은 원래 간단한 일이라고 말할 수 있다.



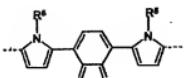
한국어 (XXIII)

화학식 (pooxIV)

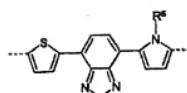
화학식 (xxxv)



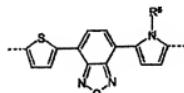
화학식 (200xVI)



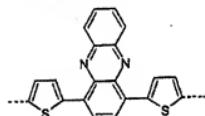
화학식 (xxxvii)



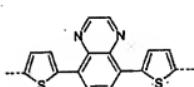
한국어 (Korean)



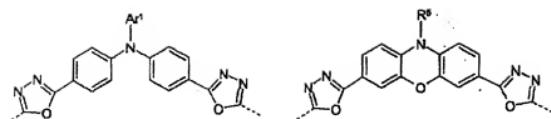
화학식 (XXXXIX)



학번 (XXXX)

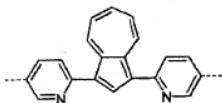


화학식 (XXXXX)

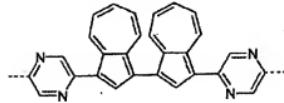


화학식 (XXXXII)

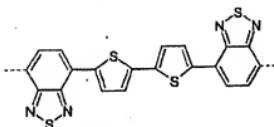
화학식 (XXXXIII)



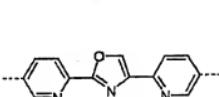
화학식 (XXXXIV)



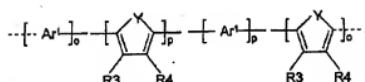
화학식 (XXXXV)



화학식 (XXXXVI)



화학식 (XXXXVII)



화학식 (XXXXVIII)

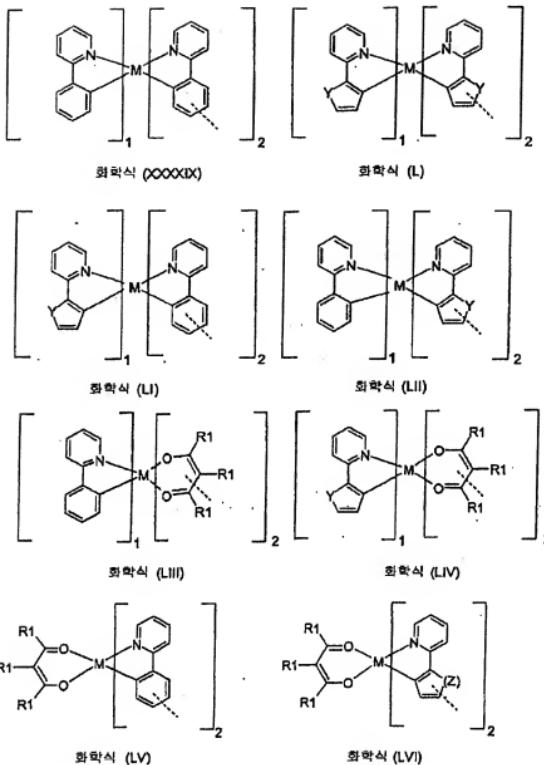
4 군의 구조 단위는 단일선 여기 상태에서 삼중선 여기 상태로의 수성을 가능하게 하고, 실온에서 조차 삼중선 상태로부터 고효율로 빛을 방출할 수 있는, 즉 전기광광보다는 전계인광을 나타내는 것들로, 이는 종 에너지 효율을 증가시킨다. 저분자량 OLED에서의 삼기 금속 핵체의 사용은 예를 들어, [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4 - 6]에 기술되어 있다.

?삼기 목적에 적합한 화합물의 한 부류는 중원자 (heavy atom), 즉 원소주기율표에서 36 초과의 원자수를 갖는 원자를 포함하는 화합물을 포함한다.

?삼기 언급된 조건을 충족시키는 d 및 f 전이 금속을 포함하는 화합물을 특히 본 목적에 유용하다. 8 내지 10 족의 원소 (즉, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)를 포함하는 이러한 유형의 구조 단위가 매우 특히 바람직하다.

?본 발명의 중합체를 위한 가능한 구조 단위는 예를 들어, 특히 출원 WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 및 WO 04/026886에 기술된 다양한 핵체이다.

상용하는 단량체는 특허 출원 WO 02/068435에 기술되어 있다. 4 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (XXXXIX) 내지 (LVI)를 갖는 단위이다 :



(식 중, 구조는 치환체 R1에 의해 자유 위치에서 치환될 수 있고, M은 Rh 또는 Ir임).

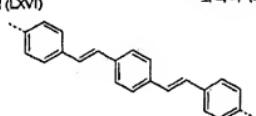
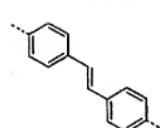
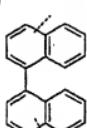
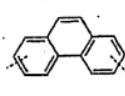
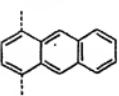
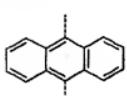
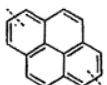
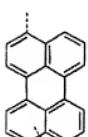
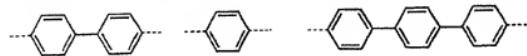
5 군의 구조 원소는 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 돋고, 4 군의 구조 원소와 함께 저자 등명에서 사용될 수 있어서, 4 군의 구조 원소의 인광 성질을 영상시키는 것입니다. 상기 유형의 가능한 구조 원소는 특히 미광개민 특허 출원 DE 10304819.7 및 DE 10328627.6에 기술된 바와 같은 카르바졸 단위, 특히 바람직하게는 가교된 카르바졸 이昂체 단위이다.

중합체의 형태 또는 방출 액상에 영향을 미치는 6 군의 구조 원소는 화학식 (I) 및 화학식 (II) 내지 (VII)의 것 및 또한 상기 언급된 군에 해당하지 않는 즉, 전히 담체 이온성에 거의 영향을 미치지 않거나 또는 아래 영향을 미치지 않거나 또는 유기 금속 척체가 아니거나 또는 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이에 거의 영향을 미치지 않거나 또는 아래 영향을 미치지 않는, 하나 이상의 주기의 방향족 또는 다른 공액 구조를 포함하는 것을 포함한다.

여기에서 단수 6 대지 40 대지의 방향족 구조 또는 스타일렌, 비스스티릴아릴렌 또는 툴란 유도체가 바람직하며, 이는 각각 하나 이상의 비방향족 리디칼 R1에 의해 치환될 수 있다.

여기에서, 1,4-페닐렌, 1,4-나프탈렌, 1,4- 또는 9,10-안트리세닐렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피리네닐렌, 3,9- 또는 3,10-페닐레닐렌, 2,7- 또는 3,6-페난트레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4'-테르페닐릴렌, 4,4'-네이-1,1'-나프틸릴렌, 4,4'-스틸렌, 4,4'-비스스티릴아릴렌 또는 4,4'-툴란 유도체의 혼입이 특히 바람직하다.

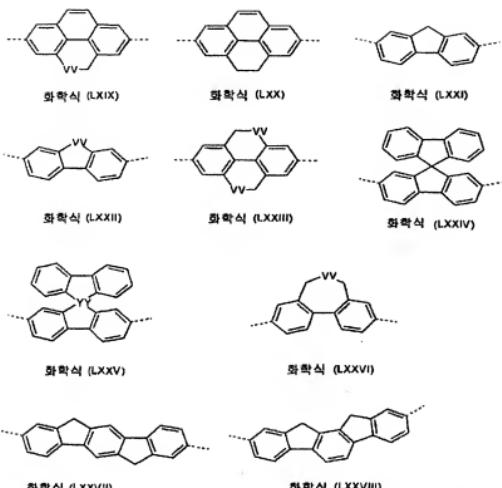
하기 화학식 (LVII) 내지 (LXVIII) 의 치환 또는 비치환 구조가 매우 특이 바람직하다.



7 군의 구조 원소는 탄소수 6 내지 40 의 방향족 구조를 포함하고, 전형적으로 중합체 백분으로서 사용되는 단위이다. 이는 예를 들어, 4,5-디하이드로파렌 유도체, 4,5,9,10-테트라하이드로파렌 유도체, 품종으로 유도체, 스파로비플루오렌 유도체, 5,7-디하이드로디벤조옥세핀 유도체 및 시스- 및 트란스-인데노플루오レン 유도체일 수 있다. 7 군의 바람직한 단위는 하기 화학식 (LXIX) 내지 (LXVIII) 를 갖는 단위이며, 다양한 위치는 치환체 R1 에 의해 치환될 수 있고,

YY 는 Si 또는 Ge 이고

VV 는 O, S, Se 이다.



여기에서, 화학식 (I) 의 구조 단위뿐만 아니라, 동시에 1 군 내지 7 군 사이에서 선택되는 하나 이상의 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직할 수 있다.

미친기자로, 한 군으로부터의 하나 초과의 단위 구조가 동시에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 1 군, 또는 2 군, 또는 3 군, 또는 4 군, 또는 5 군, 또는 6 군, 또는 7 군으로부터의 둘 이상의 구조 단위가 동시에 존재하는 것을 바람직할 수 있다.

본 발명의 중합체는 일반적으로 10 내지 10000, 바람직하게는 50 내지 5000, 특히 바람직하게는 50 내지 2000 의 반복 단위를 가진다.

특히, 중합체의 필요한 용해성이 화학식 (I) 의 단위 및 다른 반복 단위 둘 다에 있는 치환체 R1 내지 R4 와 의해 보장된다. 만약, 치환체 R5 및 R6 가 존재한다면, 이는 또한 용해성이 기여한다. 충분한 용해성을 보장하기 위해, 평균 2 개 이상의 비방향족 탄소 원자는 반복 단위 당 치환체에 존재하는 것이 바람직하다. 여기에서, 탄소 원자 4 개 이상, 특히 반복 단위 8 개 이상인 것이 바람직하다. 이러한 탄소 원자의 일부는 또한 0 또는 5 에 의해 대체될 수 있다. 그러나, 반복 단위, 화학식 (I) 내지 (LXXVIII) 및 다른 구조 유형 둘 다의 한 부분이 주기의 비방향족 치환체를 포함하지 않는 것이 어느 정도 가능하다. 제품의 형태에 영향을 미치는 것을 피하기 위해, 선형 쇠에 12 개 초과의 탄소 원자 둘 를 갖는 장착 치환체, 바람직하게는 8 개 초과의 탄소 원자를 갖는 치환체, 특히 바람직하게는 8 개 초과의 탄소 원자를 갖는 치환체가 존재하지 않는 것이 바람직하다.

예를 들어, 화학식 (I) 에서 R1 내지 R4 의 설명에서 언급된 바와 같이, 비방향족 탄소 원자는 적절한 쪽 쪽, 분지형 또는 헌형 일킬 또는 일렉시체에 존재한다.

중합체에서 화학식 (I) 의 단위의 부분은 바람직하게는 10 몰% 이상, 특히 바람직하게는 40 몰% 이상이다. 이는 특히 살기 단위가 중합체 백분율로서 사용되는 경우 적용된다. 만약 살기 단위가 방출 단위로서 사용된다면, 그의 비율은 바람직하게는 5 내지 20 몰% 에 있다. 방출 단위로서 적합한 화학식 (I) 의 단위는 특히, 하나 이상의 기호 a 가 1 이고, 상용하는 기호 b 가 1 또는 2 인 것들이다.

다죽이, 하기와 화학식 (I) 의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 삼아하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

R1 - R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 삼아하고, 각각은 탄소 수 1 내지 10 의 적색, 분지형 또는 헌형 일킬 또는 일렉시체이며, 여기서 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소 수 5 내지 14 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있으며 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환됨) 의 아닐록시기, 헤테로아닐기, 아릴기 또는 풍소에 의해 대체될 수 있으며 :

추가의 기호는 삼기 화학식 (I)에서 정의된 바와 같다.

더욱이, 하기가 화학식 (I)의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 특히 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R5) 이고 :

R1 - R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분지형 알킬 또는 알콕시쇄 또는 탄소수 5 내지 14 의 아릴 또는 아릴옥시기 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 베방향족 라디칼 R5 에 의해 치환됨)이며 :

b 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 0 또는 1 이고 :

추가의 기호는 삼기 화학식 (I)에서 정의된 바와 같다.

더욱이, 하기가 화학식 (I)의 단위에 적용되는 본 발명에 따른 중합체가 매우 특히 바람직하다 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 CH 이고 :

R1, R3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분지형 알킬쇄 또는 탄소수 5 내지 10 의 아릴기 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 또는 O 에 의해 대체될 수 있으며 또한 하나 이상의 베방향족 라디칼 R5 에 의해 치환될 수 있음)이며 :

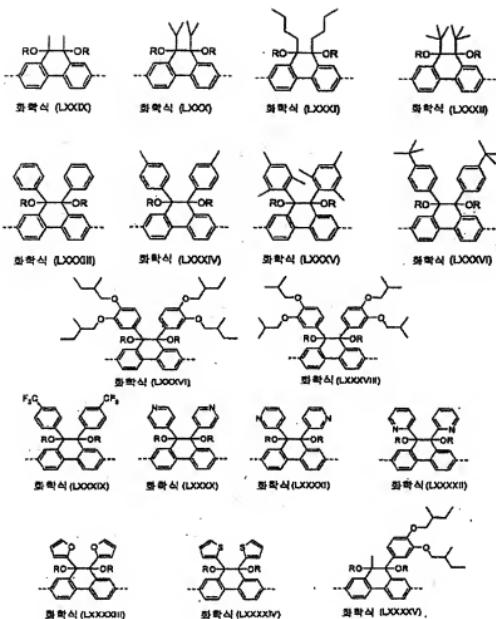
R2, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분지형 알콕시쇄이며 :

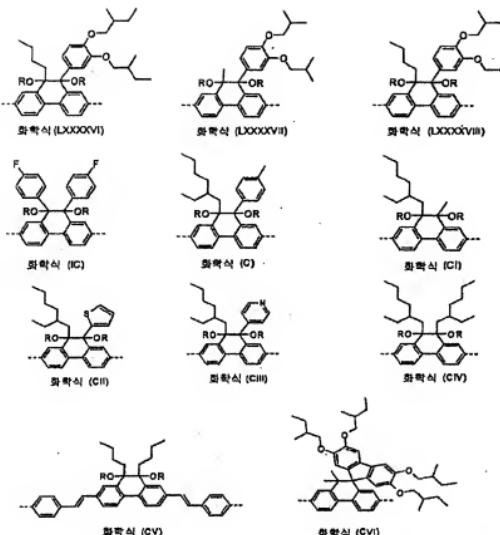
b 는 화학식 (I)의 단위가 방출제로서 사용된다면 각 경우에 1 이고 :

b 는 화학식 (I)의 단위가 방출제로서 사용된다면 각 경우에 1 이고, 그렇지 않다면 각 경우에 0 이고 :

추가의 기호는 삼기 화학식 (I)에서 정의된 바와 같다.

화학식 (I)의 특히 바람직한 구조의 예는 하기 화학식 (LXIX) 내지 (CV)의 구조이며, 여기서 중합체 내의 연결은 피선으로 나타난 결합에 의해 지시되는 바와 같이, 각 경우에 디히드로페난트렌 단위의 2,7 위치를 통해 있으며, R 은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분지형 알킬쇄이다 :





본 발명의 중합체는 단독중합체 또는 공중합체 중 하나이다. 본 발명에 따른 공중합체는 화학식 (1) 의, 또는 화학식 (L V I X) 내지 (CVI) 의 하나 이상의 구조, 및 임재적으로는 하나 이상의 추가의 구조, 예를 들어 화학식 (1) 내지 (L X VI) 의 구조를 포함할 수 있다.

본 발명의 공중합체는 랜덤, 교호 (alternating) 또는 볼록 구조를 가지거나 또는 교대로 배치된 이러한 구조의 단수를 포함할 수 있다. 볼록 구조를 가진 공중합체가 수득될 수 있고, 추가의 구조 원소가 이러한 방식에 특히 바람직할 수 있는 방법은, 예를 들어 미용개인 특히 출원 DE 10337077.3 에 상세히 기술되어 있다. 이는 본 명세서 출원에 참조로써 삽입되어 있다.

용해성, 고체-상태 형태, 색상, 전자 주입 및 수송 성질, 열 안정성, 전기 광학 특징 등과 같은 성질은 다수의 상이한 구조 원소의 사용에 의해 결정될 수 있다.

화학식 (1) 의 구조 단위만이 아니라 화학식 (1) 내지 (L X VI) 의 하나 이상의 구조 단위를 포함하는 본 발명에 따른 중합체가 바람직하다. 만약 존재한다면, 이러한 구조 원소의 비율은 1 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상이다. 이러한 구조 원소의 최대 비율은 바람직하게는 90 몰% 이하, 특히 바람직하게는 60 몰% 이하이다. 이러한 구조 단위는 또한 중합체 내에서 교호 형태로 또는 볼록으로서 무작위적으로 혼입될 수 있다.

가장 최근의 선형 기술로써 여기에 밀명된 WO 03/020790 에 기술된 폴리스피로비플루오렌 및 WO 02/077060에 기술된 폴리풀루오렌에 비해, 본 발명의 중합체는 하기 이점들에 기반된다 :

(1) 본 발명의 중합체는, 사용되는 경우 (그렇지 않다면 그것들이 동일하거나 또는 유사한 구조를 가지는 경우) 에 더 높은 발광 효율을 갖는다는 것을 높임개도 발견하였다. 이는 특히 형색 방출을 나타내고, 마찬가지로 색상 위치의 면에서 현저하게 형상화된 성질을 가진 공중합체에 적용된다. 이는, 이러한 한 방법에서, 특히 배터리 및 가속기에 의해 동력화되는 모바일 사용 (이동 전화, 호흡기, PDA 등을 위한 디스플레이)에 매우 중요한, 더 낮은 에너지 소비에서 동일한 휘도를 달성하는 것, 또는 예를 들어 발광 적응에 이로울 수 있는, 동일한 에너지 소비에서 더 큰 휘도를 수득하는 것 중 어느 하나가 가능하기 때문에, 굉장히 중요하다.

(2) 더욱이, 다시 한번 더 직접 비교해서, 본 발명의 중합체가 특히 녹색- 및 청색-방출 PLED 의 경우 더 긴 작동 수명을 가진다는 것을 높임개도 발견하였다.

(3) 용해성 기동 (예를 들어, 소정의 농도에서의 결화 온도, 소정의 농도에서의 점도)의 관점에서도, 본 발명의 중합체는 공지된 중합체와 동일하거나 또는 때로 경쟁위한 용매에서 더 우수한 용해성을 갖는다.

(4) 본 발명의 중합체의 경우 색상의 유동성 및 달성을 선형 기술의 것과 동일하다. 이것이 직접적인 이점이 아니라도, 본 발명에 따라 사용되는 단량체는 예상과는 달리서, 높임개도 중합에서 추가의 방법

변수 (parameter) 를 변화시키지 않으면서 사용될 수 있다.

화학식 (II) 내지 (L X V I I I) 의 구조가 혼인되는 방법은 다수의 이들 (예를 들어, 화학식 (II) 내지 (VI) 및 화학식 (XIV) 내지 (X)) 의 수에 대해서 적절하게 나타나 있다. 다른 구조의 경우, 수많은 가능성성이 본 발명에 포함된다. 그러나, 이런 경우에서도, 비器械적 혼인의 형태, 즉, WO 03/020790 에 기술된 혼인의 형태 (mode) 가 있다. 상기 기술문 단장체 (I) 내지 (L X V I I) 의 합성에 관해, 이러한 점에서는 WO 03/020790 의 이해있는 설명만을 참조로 할 것이고 : 이것 및 여기에 언급된 문장은 본 발명에 참조로써 삽입되어 있다.

화학식 (X X X I I I) 내지 (X X X X I I I) 의 단장체는 WO 03/020790 에 기술된 바와 같이, 적절한 전구체를 조합함으로써 화학식 (II) 내지 (X X X I I) 에 주어진 정보에 따라 합성될 수 있다.

전계형광 대신에 전계인광을 발생하는 4 군의 단장체의 제조는 상기 언급된 특허 출원 WO 02/068435 에 기술되어 있고, 이는 본 발명에 참조로써 삽입되어 있다.

단일선 실험에서 삼중선 상태로의 전이율을 5 군의 단장체의 제조에 관해, 이 점에서 상기 언급된 특허 출원 EP 10304819.7 및 EP 10326627.6 을 참조로 할 수 있고, 이는 본 특허 출원에 참조로써 삽입되어 있다.

중합체의 형태 또는 발광 색상에 영향을 미치는 화학식 (L V I) 내지 (L X V I I) 의 단장체의 제조는 특히 출원 WO 03/020790 에 기술되어 있다. 여기에서 언급한 것과는 달리, 이는 추가의 가능성으로만 본 발명의 본 중합체 내로 도입되어, 추가의 개발을 할 수 있게 한다.

생성 중합체의 백분율로서 적용할 수 있는 화학식 (L X X I X) 내지 (L X X V I) 의 단장체는 하기 문현에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다 :

화학식 (L X X I X) 의 구조 단위는 예를 들어 [Oae 등, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, 54, 2374 - 78] 에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 화학식 (L X X) 의 구조 단위의 혼입을 위한 단장체는 예를 들어, [Blaschke 등, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3675 - 81] 에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 특히 출원 WO 00/48321 은 다른 공단장체 중에서 유형 (L X X I) 의 단장체의 합성을 기술한다. VV = 0 인 화학식 (L X X I I) 의 단장체의 제조는 [Costero 등, *J. Chem. Pract. Miniprint* 1994, 4, 761 - 769] 에 기술되어 있다. VV = 0 인 화학식 (L X X I I I) 의 단장체의 혼입은 예를 들어, [Wan 등, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 1999, 34, 267 - 224] 에 보고되어 있다. 화학식 (L X X I V) 에서 나타난 구조의 단장체의 제조 방법은 예를 들어, 특히 출원 WO 03/020790 에 기술되어 있다. YY = S1 인 유형 (L X X V) 의 단장체의 혼입은 [Balow 등, *Silicon Chemistry* 2002, 1, 57 - 60] 에 기술되어 있고, 화학식 (L X X V I) 의 단장체의 혼입은 VV = 0 인 대래 [Williams 등, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2259 - 2260] 에 기술되어 있다. 유형 (L X X V I I) 의 화합물을 미공개 특허 출원 EP 03104402.0 에 기술된 바와 같이 혼입될 수 있고, 유형 (L X X V I I I) 의 화합물을 미공개 특허 출원 EP 03104402.0 에 기술된 바와 같이 혼입될 수 있다.

본 발명의 중합체에서 화학식 (I) 의 구조 단위를 초래하는 단장체는 디히드로페난트렌이거나, 또는 9,10 위치에서 적절하게 치환되고, 2,7 위치 상에서 이러한 단장체 단위가 중합체 내로 혼입될 수 있게 하는 적합한 작용을 기관 상용하는 질소 유도체이다.

상기 디히드로페난트렌 화합물의 혼성을 관한 문현은 수많은 방법, 예를 들어, 피나콜을 초래하는 o-브로모이세토페논 [Scherf 등, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 655 - 58] 사이의 Ni (COO)₂-촉매화된 캐스케이드 반응에 관한 것이다. 마찬가지로 상기 피나콜은 그러나니 시약, 유기기류, 화합물 또는 유기아연 화합물을 페난트렌카논의 아주 반응에 의해 수득될 수 있다. 우선 페난트렌카논 상에서 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약과의 반응을 수행하고, 물에 예를 들어, 브로모 유제기와 같은, 중합을 허용하는 작용기를 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 마찬가지로, 우선 페난트렌카논을 예를 들어 브롬화에 의해 작용화한 다음, 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약으로 반응을 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약과의 반응에 의해 형성된 피나콜은 예테르화되어, 물해성 치환체를 추가로 도입할 수 있다. 더욱이, 문현 (F. Uckert, *thesis, University of Mainz 1998*) 에 기술된 바와 같은 에스테르 작용기 또한 여기에서 가능성이 있을 것이다. 그러나, 중합체에서 카르보닐 작용기의 발생과 관련한 이런 연구는, 예상된 n → π 전이 (예를 들어, Norrish 유형 1 분열) 의 후속하는 반응 경로가 알려져 있지 않기 때문에, 본 발명에서 재외될 것이다.

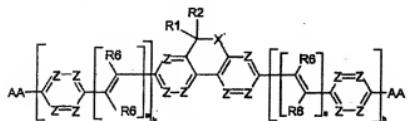
비대칭 (unsymmetrical) 디히드로페난트렌 유도체는 예를 들어, 상기 기술된 바와 같이 페난트렌카논과 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약의 1-당량과의 반응, 형성된 알콜의 후속한 에테르화 및 또다른 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약의 추가의 당량과의 반응, 한데 예테르화가 후속적으로써 수득될 수 있다.

유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약과의 이중 반응 및 후속하는 알칼화의 경로는 비아릴 촉 (적정 효과) 내에서 올바른 위치에서 풍해성 치환체를 도입하는 것뿐만 아니라 추가의 작용기를 도입하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 예를 들어 디브로모 유도체는 예를 들어 원소 브롬 또는 NBS 에 의한 브롬화에 의해 생성될 수 있고, 이는 중합에서 단장체로서 적재 사용되거나, 또는 담당계에 공급된 방법에 의해 예를 들어 마찬가지로 중합에서 사용될 수 있는 스타터이트 또는 보론산 유도체로 전환될 수 있다.

다른 혼성 경로, 예를 들어 광학적 번이체 (비닐-치환된 베페닐의 조사) 는 다이오드 조작에서 단축된 수명을 조제하고 따라서 반발적하지 않은 것으로 밝혀진 짧게 수소 원자를 갖고 있는 디히드로페난트렌을 생성한다 [Laarhoven 등, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1978, 915 - 22].

중합체에서 화학식 (I) 의 단위를 생성하는 단장체는 신규하고 따라서 마찬가지로 본 발명의 주제이다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 (CVII) 의 이작용성 단량체성 화합물을 추가로 제공하는데 :



화학식 (CVII)

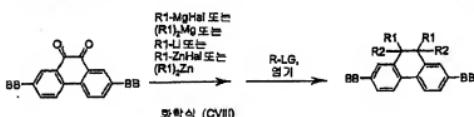
동일하거나 또는 상이할 수 있는 2 개의 작용기 AA 는 C-C 커플링 조건 하에 공통화하고 : 추가의 기호는 화학식 (I) 에서와 동일한 의미를 가지는데. 단 모든 라디칼 R1 내지 R4 가 동시에 불소 또는 염소일 수는 없음을 특징으로 한다.

AA 는 바람직하게는 군 Cl, Br, I, 0-토실레이트, 0-트리플레이트, $\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{B}(\text{OR}_5)_2$ 및 $\text{Sn}(\text{R}_5)_2$ 로부터 선택된다.

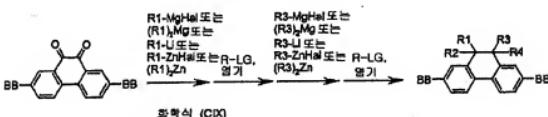
C-C 커플링 반응은 바람직하게는 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링으로부터 선택된다.

여기서, 반응 후에 중합체에서 화학식 (LXIX) 내지 (CVI) 의 구조 단위를 초래하는 화학식 (CVII) 의 단량체성 화합물을 특히 바람직하다.

본 발명은 또한 화학식 (CVII) 의 대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CVII) 에서 나타난 비와 같은 빙법 또는 화학식 (CVI) (여기서, X 는 $\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ 이고 Z 는 $\text{C}(\text{R}_5)$ 이고 또한 R1 및 R3 는 각각 일킬 또는 아릴기이고, R2 및 R4 는 각각 일렉시기일) 의 비대칭성, 단량체성 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CIX) 에서 나타난 빙법을 제공하며, 상기 빙법은 페닐트렌퀴논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아연 화합물과 반응시키고, 이어서 영기성 조건 하에 일킬화 시약 R-LG 와 반응시키는 것을 특징으로 한다 :



화학식 (CVII)



화학식 (CIX)

(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H 이거나 또는 AA 에 대해 상기에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 :

R-LG 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 일킬화 시약이고, 여기서, R 은 일킬기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분지형 일킬색이고, LG 는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기, 바람직하게는 Cl, Br, I, 0-토실레이트 또는 0-트리플레이트이며 :

R1, R3 는 각각 일킬, 아릴 또는 헤테로일킬기이고 :

R2, R4 는 각각 일렉시기 O-R (여기서, R 은 상기 정의된 바와 같음) 이고 :

Hal 은 F, Cl, Br, I 일).

비대칭 단량체성 화합물을 합성하기 위해, 유기금속 Mg, Li 또는 Zn 시약을 첨가하고 이어서 일킬화제와 반응시키는 것을 포함하는 순서는 연속해서 2 회 수행된다.

본 발명의 목적을 위해, 유기마그네슘 화합물은 하나 이상의 Mg-C 결합을 갖는 화합물로, 그러나도 화합물로서는 R_2Mg 뿐만 아니라 $\text{R}-\text{Mg}$ 할라이드 ($\text{R} =$ 일킬, 아릴) 가 바람직하다.

유기리튬 화합물은 표현적으로 쓰이는 공유 다중성 결합과 함께, 하나 이상의 Li-C 결합을 갖는 화합물로, 가장 간단한 경우 $\text{R}-\text{Li}$, 예를 들어, 페닐리튬, 메틸리튬, 메틸리튬이다. 유기아연 화합물은 하나 이상의 Zn-C 결합을 갖는 화합물로, 화학식 R_2Zn 및 $\text{R}-\text{Zn}$ 할라이드 ($\text{R} =$ 일킬, 아릴) 의 화합물인 것이 바람직하다.

예데르하에 적합한 영기는 바람직하게는 금속 수소화물, 예를 들어 나트륨 수소화물, 금속 카르보네이트, 예를 들어 나트륨 카르보네이트 또는 칼륨 카르보네이트, 또는 금속 일록시드, 예를 들어 나트륨

에폭시드, 나이트로 에폭시드 또는 길동 tert-부록시드이다.

화학식 (CVI) 또는 (CIX)에서 나타난 바와 같은 방법의 바람직한 구현예에서, 그러나도 화합물을 유기금속 시약으로서 사용된다.

본 발명의 종합체는 일반적으로 하나 이상의 단량체가 화학식 (I)에 의해 기술되고, 존재한다면 추가의 단량체가 화학식 (II)에 내지 (L X XVIII)에 의해 기술된, 하나 이상의 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된다. 기본적으로 많은 적절한 중합 반응이 있다. 그러나, 모두가 C-C 커플링을 초래하는 일부 유형은 본 목적에 특히 유용한 것으로 밝혀졌다 :

(A) SUZUKI 중합

(B) YAMAMOTO 중합

(C) STILLE 중합.

중합이 상기 방법에 따라 수행될 수 있는 방법 및 그 후 종합체가 반응 매질로부터 분리제거되고 경재될 수 있는 방법은, 예를 들어 WO 03/048225 및 WO 04/022626에 상세히 기술되어 있다.

또한, 순수한 물질로서가 아니라, 대신 일의 추가의 목적하는 종합체성, 울리고마침, 수지상 또는 저분자량 물질과 함께 혼합제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어 전기적 성질을 향상시키고, 단일선 상태에서 상증선 상태로의 견인에 영향을 미치거나 또는 그 자체가 방출되지 않을 수 있다. 그러나, 전기적으로 불활성 물질은 또한 예를 들어 형성된 종합체 절률의 형태에 영향을 미치거나 또는 종합체 응액의 정도에 영향을 미치기에 적절할 수 있다. 따라서, 상기 물질들은 또한 본 발명에 의해 제공된다.

본 발명은 하니 이상의 응액 내에 본 발명에 따른 하니 이상의 종합체 또는 혼화물은 포함하는 응액 및 제응물을 추가로 제공한다. 종합체 응액이 제조될 수 있는 방법은 예를 들어, WO 02/072714, WO 03/019694 및 여기에 언급된 문서에서 기술된다. 상기 응액은 예를 들어 면적 코팅 방법(예를 들어, 스퍼드 코팅) 또는 프린팅 방법(예를 들어, 잉크젯 프린팅)에 의해 얇은 종합체 층을 생성하기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 종합체는 PLED에서 사용될 수 있다. PLED가 생성될 수 있는 방법은 WO 04/087887에서 일반 방법으로서 조밀적으로 기술되어 있으며, 이는 개별적인 경우를 위해 적절히 개조될 수 있다.

상기 기술은 바와 같이, 본 발명의 종합체는 PLED 또는 상기 방법으로 생성된 디스플레이에서 전계발광 물질로서 매우 특별히 유용하다.

본 발명의 목적을 위해, 전계발광 물질은 PLED에서 활성층으로서 사용될 수 있는 물질이다. “활성층”은 충전 전기적의 적용 시 빛을 조사(=빛 방출층) 할 수 있고/있거나 또는 포지티브 및/또는 네거티브 전하의 주입 및/또는 수송을 향상시키는 것(전하 주입 또는 전하 수송층)을 의미한다.

따라서, 본 발명은 또한 PLED에서 특히 전계발광 물질로서의 본 발명에 따른 종합체의 사용을 제공한다.

따라서, 본 발명은, 하니 이상의 본 발명에 따른 하니 이상의 종합체를 포함하는 하니 이상의 활성층을 갖는 PLED를 제공한다. 활성층은 예를 들어, 빛 방출층 및/또는 전하 수송층 및/또는 전하 주입 층일 수 있다.

본 발명은 또한 충원 내용 및 또한 하기 추가의 실시에는 PLED 및 상용하는 디스플레이를 위한 본 발명에 따른 종합체 또는 혼화물의 사용에 관한 것이다. 면세서의 이러한 제한에도 불구하고, 당업자는 추가의 진보성을 형성하기 위해, 다른 견자 장치, 예를 들어 유기 접착 회로(=OIC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 유기 광수용체 또는 유기 레이저 다이오드(O-레이저)에서의 추가의 적용을 위해, 즉 단지 일부 적용을 위해 본 발명의 종합체를 이용할 수 있을 것이다.

마찬가지로 상용하는 장치 및 또한 이러한 장치 그 자체에서의 본 발명에 따른 종합체의 사용은 본 발명의 주제이다.

설/시/Off

파트 A : 화학식 (I)의 단위(디히드로페난트렌 (=DHP) 단위)를 위한 본 발명에 따른 단량체의 합성

A 1 대칭성 아미노 단량체의 합성

A 1.1 2,7-치환된 9,10-디부틸-9,10-디히드로페난트렌의 합성

A 1.1.1 9,10-디부틸-9,10-디히드로페난트렌-9,10-디-아미노의 합성

n-부틸마그네슘 클로라이드(0.6 mmol) 2.0 M 응액 300 μl을 건식 THF 800 μl 중의 페난트렌퀴나 41.75 g (0.2 mol)의 응액에 10%의 내부 온도에서 1.5 시간에 걸쳐 적가하고, 이어서 상기 혼합물을 RT에서 6시간 동안 교반하였다. 포화 NH₄Cl 응액 125 μl로 가수분해한 후, 청결물을 석션으로 이과제거하고, 에틸 아세테이트로 세척하고, 이과액을 물로 2 회 추출하고, 유기상을 Na₂SO₄로 건조시켰다. 이어서, 응액의 증발 후에 전증한 갈색 고체를 EtOH/H₂O (70 : 30)로부터 2 회 재결정하였다. 무색의 침(needle) 60.6 g (93%)을 수득하였다.

¹H-NMR (¹³CDCI₃) : [ppm] = 7.68 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H), 7.55 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H), 7.33 (m, 4 H), 2.04 (s, D₂O 와 교환가능함, 2 H, OH), 1.75 (m, 2 H, 알킬), 1.44 (m, 2 H, 알킬), 1.32 (m, 2 H, 알킬), 1.1 (m, 2 H, 알킬), 1.00 (m, 2 H, 알킬), 0.77 (m, 2 H, 알킬), 0.73

(t = 3, fm = 7.4 Hz, 6 H, 알칼리)

A 1.1.2 9,10-디부틸-9,10-디에톡시-9,10-디하드로페난트レン의 합성

건성 DMSO 80 ml 중의 살기에서 제조된 디올 26.6 g 을 건성 DMSO 80 ml 중의 NaH (광유 중 2%, 60°C, 10g) 의 터션액에 약 15°C 的 내부 온도에서 30 분간 저온 적고하고, 살기 혼합물을 RT 에서 추가 30 분 동안 교반하고, 이어서 MeI (250 mol%) 16 ml 을 주시기름 이용해 1 시간간 걸쳐 첨가하고, 살기 용액을 물을 추가로 2 시간 동안 교반하고, 이어서, 15% NH₄OH 80 ml 를 적고하고, 반응 혼합물을 예열 아래 세 테이드로 회 축 조제하고, 조제된 유기성을 물로 3 회 세척하고, Na₂O₄ 로 강조 캐스팅하고, 김밥 하에 세aze 때를 제거하여, RP-HPLC 에 따라 순도 99.0% 를 갖는 베이지색 오일을 수득하고, 이를 인이은 반응에 추가의 경제, 윤리, 사용하였다.

¹H-NMR (CDCl_3) : [ppm] = 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.51 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.28 (m, 4 H), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.13 (m, 2 H, 알킬), 1.52 (m, 2 H, 알킬), 1.16 (m, 2 H, 알킬), 1.08 (m, 2 H, 알킬), 0.97 (m, 2 H, 알킬), 0.88 (m, 2 H, 알킬) 0.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, 알킬).

A 1-1-3. 2-7-다브로모-9-10-디노탈-9,10-디메탈시-9,10-디하드로페난트렌(EM1)의 합성

용매 제거 후 잔존한 황색 고체를 MeOH/i-PrOH로부터 3회 재결정화하였다. RP-HPLC에 따라 순도 > 99.98%를 갖는 무색 결정 17.6 g (42%)을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.65 (d, 4 H, J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H), 7.43 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H, OMe), 2.11 (m, 2 H, 알킬), 1.44 (s, 2 H, 알킬), 1.10 (m, 6 H, 알킬), 0.67 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 6 H, 알킬), 0.59 (s, 2 H, 알킬). 브로 와이저의 2.7 위치를 NDE 광법으로 의해 확인하였다.

A 1.1.4. 9.1 에스테르) (EM2) 의 합성

THF 270 mL 중의 Mg 4.9 g (203 mmol), 요오드 100 mg (0.4 mmol), 디클로로에탄 0.75 mL (9.5 mmol) 및 2,7-디브로모-8,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페르난트린 49.3 g (96.6 mmol) 으로부터 제조된 그리나디온 을 용액을 THF 125 mL 중의 B(Me)₃ 30.1 g (590 mmol) 용액에 -75°C에서 2 시간에 걸쳐 적가하였다.

상기 혼합물을 6 시간 동안 0°C로 가온시켰으나, 그 후 혼탁액의 정도가 실질적으로 증가하였다. 혼탁액을 예리 아세이트로 100 mL로 희석하고, 빙초온 15 mL 및 H₂O 35 mL에 혼합하고, 유기상물 분리제하고, 1 M HCl을 2 회 세척하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 강감 애에 융물체를 제거한 후 전준한 시험을 거친 후 블루온 175 mL에 혼탁액을 193 mmol/L 10.8 mL을 첨가하고, 상기 혼탁물을 물분리제에 상온에서 끓여졌다. 이 혼탁물은 융물액을 강감 애에 침지시키고, 고체 침전물을 물에 아세이트로 몰아온 후, 흐름수현법으로부터 3 회 재정화하였다. RP-HPLC에 의해 결정된 순도 99.97%를 갖는 무색 결정으로서 유스보온은 에스터드 32 g/mL을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.96 (s, 2 H), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 7.49 (s, 8 H, 일질лен), 3.70 (s, 6 H, OMe), 2.12 (m, 2 H, 알킬), 1.48 (m, 2 H, 알킬), 1.17 (m, 2 H, 알킬), 1.03 (m, 2 H, 알킬), 0.94 (n, 2 H, 알킬), 0.65 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6 H, 알킬), 0.57 (n, 2 H, 알킬).

1.2 2,7-치환물 9,10-(4-ter(-부틸페닐)-9,10-디페록시-9,10-디하이드로페난트レン의 합성

1.2.1 2,7-디브로모페난트렌퀴논의 합성

페난트리퀴스는 62.5 g (300 mmol) 을 농축 H_2SO_4 , 750 mL 에 용매하시고, 실온에서 NBS 106.8 g (600 mmol) 과 혼합하였다. 30 분 동안 격렬하게 고비한 후, 아무운 색 슬러리를 액을 몇 번 더 끓고, 백운-적색 쟁반을 석션으로 어과제거하고, 물로 세척하고, EtOH (500 mL) 에서 고비하였다. 석션으로 재생 어과하고 CHCl₃ 중에서 끓여서, 디브로이드 (Bq, 77%) 를 주가의 반응에 충분한 순도 (¹H-NMR) 에 따라 98%로 수득하였다.

¹H-NMR (d_6 -DMSO) : [ppm] = 8.21 (d, $^3J_{HH} = 8.7$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $^4J_{HH} = 2.3$ Hz, 2 H), 7.95 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, $^4J_{HH} = 2.0$ Hz, 2 H).

1.2.2 2,7-디브로모-9,10-비스-(*t*-부틸페닐)-9,10-디히드록시-9,10-디히드로페난트倫의 합성
 시험 THF 620 mL 중의 4-*tert*-부틸브로모벤젠 132.2 g (621 mmol) 및 Mg 15.1 g (621 mmol)으로부터 제작된 그라니니 시약을 건식 THF 620 mL 중의 디브로모페난트倫과는 75.5 g (207 mmol)의 연락액에 0°C에서 30 분 동안 적가하였다. 생성 액체 풍액은 RT에서 1시간 동안 고온 반응, 모화 NH₄C₁₄P, 온도 200°C 및 화학증기화고, 석션하여 생성 칼륨물로부터 어제거하고, 후자는 에틸 아세테이트로 세척하고, 어제거 물로 2회 추출하였다.

를 MeOH 내에서 끓였다. 무색 고체로서 디올 86.6 g (66%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.73 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2 H), 7.66 (d, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2 H), 7.53 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.27 (m, 4 H), 7.22 (n, 4 H), 2.23 (s, O₂O 와 교환가능함, 2 H, 0-H), 1.24 (s, 18 H, t-Bu).

A 1.2.3 2,7-디브로모-9,9-비스-(t-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌 (EM3) 의 합성

상기에서 제조된 디하드로페난트렌을 69.3 g 을 건식 DMSO 180 mL 중의 NaH 13.1 g (광유 중 60% 분산액, 328 mmol) 와 헤택액에 RT 에서 1시간에 걸쳐 첨가하고, 어두운 색 용액을 RT 에서 30 분 동안 교반하였다. 이어서, MeI (328 mmol) 20.4 mL 을 적가하여, 무색 고체를 형성하였다. 3 시간 후, 15% NH₄OH 180 mL 및 MeOH 1 (328 mmol) mL 을 적가하고, 결정 솔리리를 석션으로 여과하고, 고체를 물 및 EtOH 로 세척하였다. 고체를 EtOH/톨루엔으로부터 3 회 재결정화하여, > 99.90% (RP-HPLC) 의 순도를 갖는 비스에테르 47 g (65%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.77 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.48 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2 H), 7.31 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.27 (br, d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2 H), 6.74 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 6.25 (br, d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H), 2.77 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu). 브롬 원자의 2,7 위치를 NOE 경도법에 의해 확인하였다.

A 1.2.4 9,10-비스-(t-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌-2,7-비스(보론산 에틸렌 글리콜 에스테르) (EM4) 의 합성

건식 THF 100 mL 중의 심기, 언급된 DHP 디브로마이드 23.6 g (35.6 mmol) 및 Mg 1.8 g 으로부터 제조된 그리너드 시약을 건식 THF 50 mL 중의 B(O*Me*)₃ 11.1 g 을 포함하는 용액에 -60°C 에서 4 시간에 걸쳐 적가하였다. RT 로 대운 후, 첨성의 Rg 를 방초산 10 mL 및 물 50 mL 로 회석하고, 에틸 아세테이트로 3 회 수출하였다. 조립된 유기상은 포화 NaCl 용액으로 2 회 세척하고, Na₂SO₄ 로 건조시켰다. 감압 하에 용매를 제거한 잔존한 무색 거품을 톨루엔 100 mL 에 험탁시키고, 에틸렌 글리콜 (71.2 mmol) 4 mL 을 첨가하고, 혼합물을 방출된 물의 양이 일정해질 때까지 끊어 가열하였다. 이어서, 용매를 증류제거하고, 잔존한 고체를 에틸 아세테이트로부터 4 회 재결정화하였다. 비스보론산 에스테르 17 g (74%) 을 > 99.90% (RP-HPLC) 의 순도를 갖는 무색 결정으로서 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.99 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 7.92 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.78 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H), 7.36 (br, d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), 7.22 (br, d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H), 6.72 (br, d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H), 6.24 (br, d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2 H), 4.33 (n, 6 H, 에틸렌), 2.73 (s, 6 H, O-Me), 1.29 (s, 18 H, t-Bu).

A 2 스피로-DHP 단량체의 합성

A 2.1 스피로[9H-2,3,6,7-테트라리스(2-메틸부틸옥시)플루오レン-9,9'-10'H-10',10'-디메틸-2,7-디브로페난트렌] (EM5) 의 제조

그리너드 시약을, 건조 장치 내에서 건식 THF 250 mL 중의 Mg 5.3 g (216.3 mmol) 및 2-브로모-4,5,3',4'-테트라리스(2-메틸부틸옥시)비페닐 108.3 g (187.4 mmol) 으로부터 제조하고, 이어서 THF 220 mL 중의 2,7-디브로모-10,10'-디메틸-10H-페난트렌-9-온 (54.8 g, 144.2 mmol) 용액에 RT 에서 적가하였다. 싱기 혼합물을 4 시간 동안 햐무시켰다. 혼합물을 얻기 위해, 염음을 500 mL 중의 HCl 50 mL 내로 그것을 교반하고, 에틸 아세테이트로 추출하고, Na₂SO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 용매를 제거하였다. 잔류물을 방초산 500 mL 및 농축 HCl 10 mL 에 험탁시키고, 4 시간 동안 햐무시켰다. 형성된 침전물을 석션으로 어과제거하고, 방초산, 물 및 MeOH 로 세척하고, i-ProOH 로부터 4 회 재결정화하였다. RP-HPLC 예에 의해 결정판 순도 99.80% 를 갖는 무색 결정 56 g (45%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.72 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H), 7.50 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1 H), 7.44 (dd, ³J_{HH} = 8.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, 1 H), 7.39 (d, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 7.16 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.94 (br, s, 1 H), 7.00 (br, s, 1 H), 6.90 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H), 5.74 (br, s, 1 H), 3.82 (n, 6 H), 3.12 (m, 2 H), 0.5 - 2.1 (s, 42 H).

A 3 비대칭 DHP 단량체의 합성

A 3.1 2,7-디브로모-9,10-디메톡시-9-메틸-10-p-페닐-9,10-디하드로페난트렌 (EM6) 의 제조

60% 강도 분산제로서 광유 중 NaH 4.52 g (113 mmol) 을 건조 장치에 넣고, 건식 DMSO 40 mL 을 첨가하고, 이어서 건식 DMSO 100 mL 중의 2,7-디브로모-10-메톡시-10-페닐-9-p-페닐-9,10-디하드로페난트렌-9-온 36.8 g (75.4 mmol) 을 적가하고, 싱기 혼합물을 RT 에서 30 분 동안 교반하였다. 다음, MeI 7 mL (113 mmol) 을 일정 내에서 첨가하면서 1 시간에 걸쳐 적가하고, 혼합물을 RT 에서 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 얻기 위해, 5°C 로 냉각시키고, 15% NH₄OH 150 mL 을 적가하고, 침전물을 석션으로 어과제거하고, 물로 2 회 및 MeOH 2 회 세척하였다. 그것을 추기로 풍제하기 위해, EtOH/톨루엔으로부터 4 회 재결정화하였다. RP-HPLC 예에 의해 결정된 순도 99.90% 를 갖는 무색 결정 16.7 g (44%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.67 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.57 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.37 (br, s, 2H), 7.28 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz), 7.22 (br, s, 2H), 2.82 (s, 3H), 2.79 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 1.24 (s, 3H).

A 4 DHP-OPV 단량체의 합성

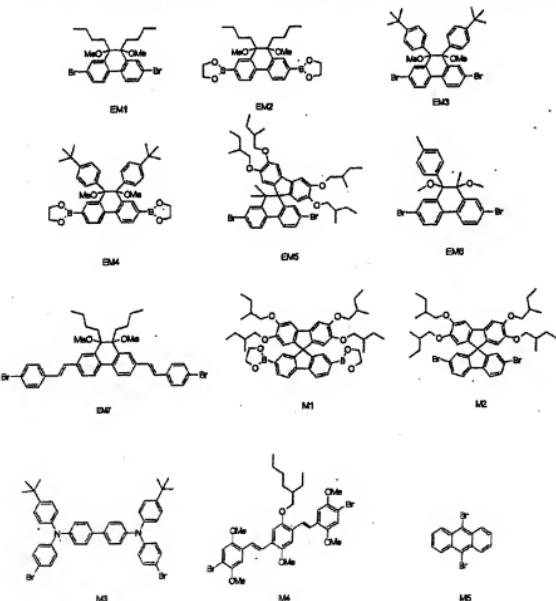
A 4.1 2,7-비스[2-(4-브로모페닐)비닐]-9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌 (EM7)의 제조

다이틸 4-브로모벤질포스포네이트 22.9 g (74.7 mmol) 을 보호 기체 하에 약 5°C에서 DMF 200 mL 중에 용해시키고, NaOIBu 14.4 g (149 mmol) 과 혼합시켰다. 5°C에서 30 분 동안 교반한 후, 9,10-디부틸-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌-2,7-디카르보네이트 13.9 g (34 mmol) 을 5°C의 최대 온도에서 15 분에 걸쳐 첨가하고, 이어서 혼합물을 5°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 얻기 위해, 4M HCl 50 mL 을 적가하고, 형성된 젤전물을 석션으로 어과제거하고, 물 및 MeOH로 세척하고 건조시켰다. 이어서, 고체를 EtOH/물루액으로부터 3 차 재결정화하여, RP-HPLC에 의해 결정된 순도 99.8% 를 갖는 단량체 21.1 g (87%) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.65 (m, 4H), 7.47 (s, 6H), 7.41 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 4H), 7.14 (d, ³J_{HH} = 16.4 Hz, 2H), 7.11 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 2H), 3.76 (s, 6H), 2.17 (s, 2H), 1.55 (s, 2H), 1.18 (n, 6H), 0.68 (m, 8H).

파트 8 : 디하드로페난트렌 단위를 포함하는 중합체의 합성

본 발명에 따른 중합체 (P) 및 비교 중합체 (C) 를 위한 기술된 본 발명의 단량체 (EM) 및 추가의 단량체 (M) 의 구조를 하기에 나타낸다. 이러한 화합물의 합성을 삼기 및 WO 03/020790 에 보고되어 있다. 9,10-디브로모안트라센을 구입 (Aldrich, 99%) 하고 디옥산으로부터 재결정화하여 추가로 정제하였다.



B 1 : 중합체 P3 의 합성

9,10-비스(2-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌-2,7-비스(보른산 에틸렌 글리콜 에스테르) (EM4) 50 mol%, 2,7-디브로모-9,10-비스(2-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디하드로페난트렌 (EM3) 20

mol% N,N'-비스(4-브로모페닐)-N,N'-비스(4-tert-부틸페닐)벤자� (M3) 10 mol% 및 1-(2-에틸헥실옥시)-4-메톡시-2,5-비스(4-브로모-2,5-디메톡시스티릴)벤젠 (M4) 20% 의 공중합 :

EM4 1.2888 g (2.0 mmol), EM3 0.5300 g (0.8 mmol), M3 0.3035 g (0.2 mmol), M4 0.5748 g (0.8 mmol), K₂H₅O 2.0300 g (8.0 mmol), 풀루엔 6 mL, 디옥신 19 mL 및 물 12.5 mL 을 30 분 동안 혼합물을 통해 아트고을 풍과식김으로써 달기시켰다. 이어서, 트리스-o-풀릴포스핀 3.65 mg (12 μmol) 및 밀리돌 아세테이트 0.45 mg (2 μmol) 을 보호 기제 하에 첨가하였다. 혼탁액을 87°C 의 내부 온도에서 아트고의 으로 친울질층 (blanket) 하에 적절하게 교반하였다. (온화한 환경). 20 분 후, 높은 정도 때문에 추가의 풀루엔 15 mL 을 첨가하였다. 30 분 후, 3,4-네스(2-메틸부틸옥시)벤진보론산 12 mg 을 첨가하였다. 추가의 60 분 동안 기열한 후, 3,4-네스(2-메틸부틸옥시)브로모벤젠 20 mg 을 첨가하고, 혼합물을 염다른 60 분 동안 헌류시켰다.

반응 용액을 5% 강도 수성 난트륨 디에틸디티오크라비메이트 트라이하드레이트 용액으로 85°C 에서 4 시간 동안 교반하였다. 유기성을 H₂O 로 3 회 세척하고, 메탄올 200 mL 내로 적가하여 도입함으로써 침전사 캐다. 중합체를 풀루엔 120 mL 중에 용해시키고, Celite 를 통해 여과시키고, MeOH 200 mL 에 의해 침전시키고, 김입 하에 세척하고 일정 질량으로 건조시켰다. 흰색 고체로서 중합체 P3 2.1 g (95%) 을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] 8.1 ~ 6.8 (m, 12 H, OHP, TAD arom.) : 6.3 (br. s, 1.4 H, DHP) : 4.1 ~ 3.6 (3 x m, 3.4 H, OCH₂) : 3.0 ~ 2.5 (3 x m, 4.2 H, OCH₂ DHP) : 1.9 ~ 0.7 (m, 17.4 알킬 H, 1.3에서 t-부틸을 포함).

GPC : THF : 1 mL/분, PEGel 10 μm 혼합판-8 2 × 300 × 7.5 mm², 35°C. RI 검출 :

M_w = 207000 g/mol, M_n = 58000 g/mol.

8.2 : 중합체 P4 의 합성

Yamamoto 법법 (WO 04/022626 에 기술된 바와 같은) 에 의한 2,7-디브로모-9,10-네스(t-부틸페닐)-9,10-디메톡시-9,10-디히드로페난트린 (EM3) 의 중합 :

촉매 용액의 제조 :

방간 (0.11 g, 2 mmol) 을 실온에서 OMF 5 mL 중에 용해된 NiBr₂ (200 mg, 0.9 mmol) 와 혼합하였다. 풀루엔 15 mL 중에 용해된 베파린도 150 mg (0.98 mmol) 및 COD 0.12 mL (1.0 mmol) 을 포함하는 리간드 용액을 서서히 첨가하였다. 5 ~ 10 분 후, 용액은 절은 보라색이 되었다. 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 적절하게 교반하였다. 방간 (350 mg, 6.4 mmol) 및 촉매 용액 (2 mL) 을 50°C 에서 아트고 하에 10 분 동안 교반하였다. 혼합물은 안정한 보라색을 지녔다. 다음, 단량체 (1.06 g, 1.6 mmol) EM3 를 풀루엔 16 mL 중에 용액으로서 첨가하였다 : 이는 반응 혼합물을 적색으로 변색하게 하였고, 이어서 혼합물을 50°C 에서 5 일 동안 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 풀루엔 10 mL 로 회색이고, Celite 를 통해 여과하였다. 유기성을 HCl (50 mL) 및 H₂O 로 3 회 세척하고, 메탄ol 500 mL 내로 적가하여 도입함으로써 침전사 캐다. 중합체를 풀루엔 50 mL 에 용해시키고, MeOH 500 mL 로 침전시키고, 세척하고 강한 하에 건조시켰다. 중합체를 Soxhlet 주출기 내에서 THF/MeOH 1 : 1 혼합물로 48 시간 동안 추출하고, 풀루엔 50 mL 에 용해시키고, 메탄ol 500 mL 에 다시 한번 더 재침전시키고, 액션으로 어과제거하고, 일정 질량으로 건조시켰다. 담광색 고체로서 P4 0.6 g (75%) 을 수득하였다.

¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] 8.1 ~ 6.9 (m, 12 H) : 6.7 (br. s, 2 H) : 2.9 ~ 2.5 (m, 6 H, OCH₂) : 1.4 ~ 1.1 (m, 18 알킬 H).

GPC : THF : 1 mL/분, PEGel 10 μm 혼합판-8 2 × 300 × 7.5 mm², 35°C. RI 검출 :

M_w = 135000 g/mol, M_n = 30000 g/mol.

추가의 공단광체를 동일한 방법으로 혼입하고, 따라서 추가의 적색-, 녹색- 및 청색-방출 중합체를 제조하였다. 화학식 (1) 의 단위 대신에 스피로비페루오란 단위를 포함하는 비교 중합체 (이후, C 라고 함) 를 미친가지로 합성하였다.

모든 상기 중합체를 또한 PEO 에서 시용하기 위해 평가하였다. 이러한 PEO 는 각 경우에 2-층 시스템, 즉, 기질//ITO/PEO//중합체//캐소드였다. ITO 는 폴리이오펜 유도체 (H.C. Stark, Goslar 사) 이다. 8a/A₀ 는 모든 경우에 캐소드로서 사용되었다. PEO 가 생성될 수 있는 방법은 WO 04/037867 및 여기에 언급된 문헌에 포괄적으로 기술되어 있다.

본 발명에 따른 중합체의 가장 중요한 장치 성질 (색상, 효율, 작동 전압, 수명) 은 표 1 에 나타나 있고, 화학식 (1) 의 임의의 단위를 포함하지 않는 비교 중합체와 비교되어 있다.

증기에서 단형의 비율 [%]				GPC*		전기발광			
다이드로페닐로판 단위를 포함하는 는 발광에 표시한 중합체									
				M_w / M_n	$M_w / g/mol$	D_{100} [nm]	CIE 조사내이트 색상 평균 [V]	100 Cd/m^2 색상 수명 [h]	
P1	50 (EM4)	40 (EM3)	10 (M3)			1476000	365000	46.1	4.40
P2	50 (EM4)	30 (EM3)	10 (M3)	10 (M5)		676000	467	2.69	4.1
P3	50 (EM4)	20 (EM3)	10 (M3)	20 (M4)		194000	522	12.0	0.160.18
P4	10 (EM7)	50 (M1)	30 (M2)	10 (M3)		419000	132000	458	4.2
P5	30 (EM7)	50 (M1)	10 (M2)	10 (M3)		203000	34000	480	3.1
									0.160.31
									3600

WO 03/020790 에서 기술된 바와 같은, 스피로비톨루오렌 단위를 포함하는 비교 중합체

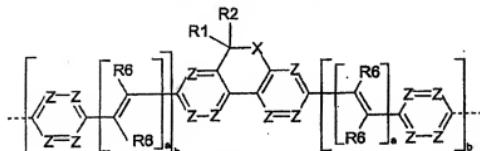
	M1	M2	M3	M5	M4	$M_w / M_n < 1000$	$M_w / g/mol$	D_{100} [nm]	CIE 조사내이트 색상 평균 [V]	100 Cd/m^2 색상 수명 [h]	CIE 조사내이트 색상 수명 [h]	100 Cd/m^2 색상 수명 [h]
C1	50	40	10			523000	152000	454	3.30	4.4	0.160.17	1250
C2	50	30	10	10		308000	80500	457	2.56	4.4	0.160.19	1500
C3	50	20	10	20		303000	64500	520	10.5	3.4	0.260.56	5000

Table 1: 폴리(다이드로페닐로판)의 성질 및 이오 플라스틱재료들(후오렌) 간의 비교 : 모든 중합체는 Suzuki 중합에 의해 제조되었음.

*GPC 측정

*THF: 1 mM, PEG: 10 μm 유통량: 5.2 × 300 × 7.5 mm³, 35°C, RI 검출은 블리스터판에 녹여 측정하였음.

화학식 (1) 의 단위 1 물질 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 :



화학식 (1)

(식 중, 사용된 기호 및 표시는 하기 의미를 가짐 :

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R3)(R4) 또는 N(R3) 이며 :

Z 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 C(R5) 또는 N 이며 :

R1, R2, R3, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, 불소, 염소, 브롬, 요오드, CN, N(R6)₂, Si(R6)₂ 또는 B(R6)₂, 탄소수 1 내지 22 (여기서, 하나 이상의 바인접 탄소 원자는 또한 NR6, O, S, O-O-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음)의 적색, 분자형 또는 험형 일킬 또는 일록시세이이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있으며, 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1에 의해 치환될 수 있음)의 일록시기, 헤티로일록시기, 아릴기 또는 불소에 의해 치환될 수 있는 일록시기, 라디칼 R1 내지 R4 중 둘 이상은 또한 결합하여 고리 시스템을 형성할 수 있고 ; 단, 하나의 탄소 원자 상의 2 개의 치환체는 동시에 일록시 또는 아릴록시 측체이지 않으며, 모든 치환체 R1 내지 R4 는 동시에 H 이지 않거나 또는 동시에 예탈기이지 않고 :

R5 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 H, F, ON, N(R6)₂ 또는 B(R6)₂, 탄소수 1 내지 22 (여기서, 하나 이상의 바인접 탄소 원자는 또한 O, S, O-O-O, O-O-O-O, CONR6, Si(R6)₂에 의해 대체될 수 있음)의 적색, 분자형 또는 험형 일킬 또는 일록시세이이며, 하나 이상의 H 원자는 또한 탄소수 5 내지 40 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 O, S 또는 N에 의해 대체될 수 있고, 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5에 의해 치환될 수 있음)의 아릴록시기, 헤티로아릴기, 아릴기 또는 불소에 의해 대체될 수 있으나 : 다수의 라디칼 R5 또는 R1 내지 R4 와 함께 있는 R5 는 또한 고리 시스템을 형성할 수 있고 :

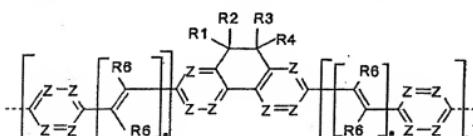
a 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0 또는 1 이고 :

b 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 각 경우에 0, 1 또는 2 이고 :

단, 하나의 아릴렌 단위가 9,10-다일킬-9,10-디하이드로페난트レン의 물리(아릴렌-비닐렌) 화합물을 본 발명으로부터 배제되어야 : 피선으로 나타난 결합은 중합체에서의 연결을 나타냄.

첨구항 2

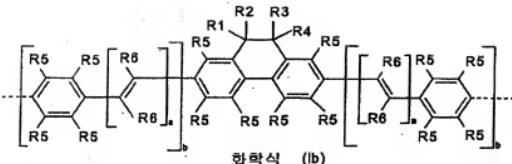
제 1 항에 있어서, X 는 하기 화학식 (1a) 에 나타난 바와 같이, C(R3)(R4) 인 것을 특징으로 하는 중합체 :



화학식 (1a)

첨구항 3

제 2 항에 있어서, Z 는 하기 화학식 (1b) 에 나타난 바와 같이, C(R5) 인 것을 특징으로 하는 중합체 :



청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 공액된 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 경공 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 추가의 단위를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 경공 수송 성질을 가진 단위는 구조 원소 트라이아이미인 유도체, 벤자디 유도체, 테트라아릴렌-파리-페닐렌디아민 유도체, 폐노타이아민 유도체, 폐녹사진 유도체, 디하드로페니진 유도체, 디아인트란 유도체, 디벤조-*p*-디옥신 유도체, 폐녹사티린 유도체, 키르비줄 유도체, 이존린 유도체, 티오펜 유도체, 피톨 유도체, 부란 유도체 및 추가의 낮은 HOMO 를 갖는 O-, S- 또는 N-형 유해테도사이클로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 견자 주입 및/또는 수송 성질을 현저히 향상시키는 추가의 단위를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 견자 수송 성질을 가진 단위는 구조 원소 피리딘 유도체.

피라미딘 유도체, 피리다진 유도체, 피리진 유도체, 안트라센 유도체, 트리아릴보란, 옥사디아졸 유도체, 귀늘린 유도체, 귀녹살린 유도체, 메나진 유도체, 이발보란 및 추가의 낮은 LUMO 를 가진 O-, S- 또는 N-형 유해테도사이클로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 제 5 항 및 제 7 항에 따른 각각의 단위의 조합을 포함하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 방출 특성을 변경시켜, 전계형광 대신에 전계인광을 수득할 수 있도록 하는 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 실온에서 조차 단일선 여기 상태에서 삼중선 여기 상태로의 전이 (transfer) 를 가능하게 하고, 삼중선 상태로부터 고효율로 빛을 방출하는 단위는, 36 초과의 원자수를 갖는 중원자 (heavy atom) 를 포함하는 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 중원자는 8 내지 10 족의 원소 (즉, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 드는 추가의 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 단일선 상태에서 삼중선 상태로의 전이를 드는 구조 단위는 키르비줄 및 기고된 카르바줄 이特派员으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 생성 중합체의 형태 또는 방출 색상에 영향을 미치고, 각각이 하나 이상의 비방향족 라디칼 R1 에 의해 차단될 수 있는 단소수 6 내지 40 의 방향족 구조 및 스틸렌, 비스스티일아릴렌 및 툴란 유도체로부터 선택되는 추가의 단위가 사용되는 것을 특징으로 하는 중

합체.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 기술된 구조 원소는 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,4- 또는 9,10-안트라세닐렌, 1,6- 또는 2,7- 또는 4,9-피렌릴렌, 3,9- 또는 3,10-페닐레닐렌, 2,7- 또는 3,6-페난트레닐렌, 4,4'-비페닐릴렌, 4,4'-테르페닐릴렌, 4,4'-비-1,1'-나프틸릴렌, 4,5-디히드로피렌, 4,5,9,10-테트라히드로피렌, 플루오렌, 스피로비페닐우렌, 5,7-디히드로디벤조옥세핀, 시스- 또는 트리스-인데노페닐우렌, 4,4'-스틸렌, 4,4'-비스스티릴아릴렌 및 4,4'-풀란 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 반복 단위 당 평균 2 개 이상의 비방향족 탄소 원자가 치환체에 존재하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 선형체에서 탄소수 12 초과의 장쇄 치환체가 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 하기가 화학식 (I) 의 기호에 적응되는 것을 특징으로 하는 중합체 :

X 는 각 경우에 C(R3)(R4) 이고 :

Z 는 각 경우에 CH 이고 :

R1, R3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분자형 밀킬체이거나 또는 탄소수 5 내지 10 의 아릴기이며 (여기서, 하나 이상의 탄소 원자는 또한 N, S 및/또는 O 에 의해 대체될 수 있고 또한 하나 이상의 비방향족 라디칼 R5 에 의해 치환될 수 있음) :

R2, R4 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각각은 탄소수 1 내지 8 의 적색 또는 분자형 알킬시체이고 :

a 는 화학식 (I) 의 단위가 방출제로서 사용된다면, 각 경우에 1 이고 :

b 는 화학식 (I) 의 단위가 방출제로서 사용된다면, 각 경우에 1 이고. 그렇지 않다면 각 경우에 0 이며 :

다른 기호는 제 1 항에서 경의된 바와 같음.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (I) 의 구조 단위는 화학식 (LXXXIV) 내지 (CVI) 의 단위로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (I) 의 단위 40 몰% 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 22

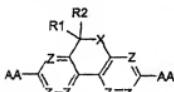
제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 혼화물 (혼합물).

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체 또는 혼화물을 하나 이상의 용매 내에 포함하는 응액.

청구항 24

하기 화학식 (CVII) 의 단량체성 이작용성 화합물로 :



화학식 (CVII)

동일하거나 상이할 수 있는 2 개의 작용기 AA 는 C-C 커플링 조건 하에 공중합하고, 기호 X, Z 및 R1 내지 R6 는 제 1 항에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지며, 단 모든 라디칼 R1 내지 R4 가 동시에 불소 또는 염소일 수 없음을 특징으로 하는 화합물.

청구항 25

제 24 항에 있어서, AA 는 Cl, Br, I, 0-토실레이트, 0-트리플레이트, 0-SO₂R₅, B(OH)₂, B(OR₅)₂ 및 Sn(R₅)₃ (여기서, R₅ 는 제 1 항에서 정의된 바와 같음) 의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 26

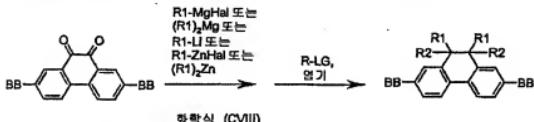
제 24 항 및/또는 제 25 항에 있어서, C-C 커플링 반응은 SUZUKI 커플링, YAMAMOTO 커플링 및 STILLE 커플링으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 27

제 24 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 화학식 (CVII) 의 단량체성 화합물을 중합체 내에서 화학식 (LXIX) 내지 (CVI) 의 구조 단위를 생성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 28

화학식 (CVIII) (여기서, X 는 C(R1)(R2) 이고 Z 는 C(R5) 임) 의 대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CVIII) 에서 나타낸 바와 같은 방법으로, 페난트렌퀴논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아연 화합물과 반응시키고, 이어서 염기성 조건 하에 알킬화 시약 R-LG 와 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법 :



(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H 이거나 또는 제 25 항에서 AA 에 대해 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 :

R-LG 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 일질화 시약이고 (여기서, R 은 알킬기이고, LG 는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기, 바람직하게는 Cl, Br, I, 0-토실레이트 또는 0-트리플레이트임) :

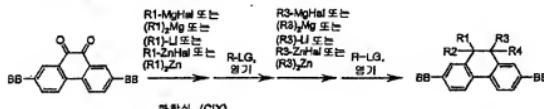
R1 은 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고 :

R2 는 알록시기 0-R (여기서, R 은 삼기 정의된 바와 같음) 이고 :

Hal 은 F, Cl, Br, I 임).

청구항 29

화학식 (CVII) (여기서, X 는 C(R3)(R4) 이고 Z 는 C(R5) 임) 의 비대칭성, 단량체성, 이작용성 화합물을 제조하기 위해 화학식 (CIX) 에서 나타낸 바와 같은 방법으로, 페난트렌퀴논을 유기마그네슘 또는 유기리튬 또는 유기아연 화합물과 반응시키고, 이어서 염기성 조건 하에 일질화 시약 R-LG 와 반응시키고, 이어 한 번을 순서를 반복하는 것을 특징으로 하는 방법 :



(식 중, 사용된 기호는 하기 의미를 가짐 :

BB 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 H 이거나 또는 AA 에 대해 삼기에서 기술된 바와 동일한 의미를 가지고 :

R-LG 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하고, 각 경우에 일질화 시약이고 (여기서, R 은 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8 의 선형 또는 분자형 알킬색이고, LG 는 친핵성 지방족 치환 조건 하에 이탈기로서 반응하는 기임) :

R1, R3 는 각각 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴기이고 :

R2, R4 는 각각 알록시기 0-R (여기서, R 은 삼기 정의된 바와 같음) 이고 :

Hal 은 F, Cl, Br, I 임).

청구항 30

제 28 항 및/또는 제 29 항에 있어서, 이탈기 LG 가 Cl, Br, I, 0-토실레이트 또는 0-트리플레이트인 것을

특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 28 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 금속 수소화물, 일록사이드 또는 카르보네이트가 염기로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 28 항 내지 제 31 항 중 어느 한 항 이상에 있어서, 그리나드 시약 (Grignard reagent) 이 유기금속 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 중합체의 유기 전자 장치에서의 사용.

청구항 34

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 중합체의 전계발광 물질로서의 사용.

청구항 35

하나 이상의 활성층을 포함하고, 상기 활성층의 하나 이상은 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항 이상에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 유기 전자 장치.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 중합체성 발광 다이오드 (PLED), 유기 접적 화로 (O-IC), 유기 견계 효과 트랜지스터 (OFET), 유기 박막 트랜지스터 (OTFT), 유기 태양 전지 (O-SC), 유기 광수용체 또는 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 인 것을 특징으로 하는 유기 전자 장치.